

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

ATTORNEY DOCKET NO. 016889/0806



#21 PD
ARM
5/10/01

Applicant: Norimasa SAGAWA et al.
Title: COLORING COATING AGENT AND COLORED BULB
Appl. No.: Unassigned
Filing Date: **FEB 16 2001**
Examiner: Unassigned
Art Unit: Unassigned

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

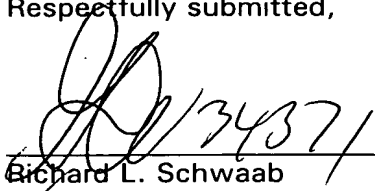
In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

Japanese Patent Application No. 2000-041729 filed February 18, 2000.

Respectfully submitted,

Date **FEB 16 2001**

FOLEY & LARDNER
Washington Harbour
3000 K Street, N.W., Suite 500
Washington, D.C. 20007-5109
Telephone: (202) 672-5414
Facsimile: (202) 672-5399


Richard L. Schwaab
Attorney for Applicant
Registration No. 25,479

Sagawa et al
016889/0801

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

J1040 U.S. PTO
09/784138



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 2月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-041729

出 願 人

Applicant(s):

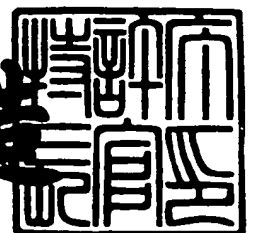
市光工業株式会社
富士色素株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2001年 1月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



【書類名】 特許願

【整理番号】 IKI-167

【提出日】 平成12年 2月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/00
F21Q 1/00
H01K 1/32

【発明の名称】 着色コーティング剤および着色電球

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県伊勢原市板戸 8 0 番地 市光工業株式会社 伊勢原製造所内

【氏名】 佐川 徳昌

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県川西市小花 2 丁目 2 3 - 2 富士色素株式会社内

【氏名】 坂井 和夫

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県川西市小花 2 丁目 2 3 - 2 富士色素株式会社内

【氏名】 小西 秀樹

【特許出願人】

【識別番号】 000000136

【氏名又は名称】 市光工業株式会社

【代表者】 持丸 守

【特許出願人】

【識別番号】 591075467

【氏名又は名称】 富士色素株式会社

【代表者】 森 禎良

【代理人】

【識別番号】 100083806

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 秀和

【電話番号】 03-3504-3075

【選任した代理人】

【識別番号】 100068342

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 保男

【選任した代理人】

【識別番号】 100100712

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087365

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗原 彰

【選任した代理人】

【識別番号】 100079946

【弁理士】

【氏名又は名称】 横屋 越夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100100929

【弁理士】

【氏名又は名称】 川又 澄雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100095500

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100101247

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 俊一

【選任した代理人】

【識別番号】 100098327

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 俊雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001982

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9709413

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 着色コーティング剤および着色電球

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 バインダと、顔料と、分散剤とを少なくとも含む着色コーティング剤であって、前記バインダが有機ケイ素化合物を一部反応させてなるゾルであり、前記顔料が赤色ベンガラ顔料と黄色系有機顔料とを重量比 1 : 10 ~ 2 : 1 の割合で含む混合顔料であって、前記赤色ベンガラ顔料の粒子形状が球形であるとともに粒径が 0.1 ~ 0.3 μm であり、前記黄色系有機顔料の粒径が 0.3 μm 以下であり、かつ、前記バインダ（固形分）と前記混合顔料とが重量比 2 : 1 ~ 2 : 5 で配合されてなることを特徴とする着色コーティング剤。

【請求項 2】 透過性気密容器と、前記透過性気密容器内に設けられたリード線と、前記リード線に装架されたフィラメントとを備え、前記透過性気密容器表面に請求項 1 の着色コーティング剤による被膜が形成されていることを特徴とする着色電球。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特に車両用灯具等の白熱電球用として好ましく用いられる着色コーティング剤、ならびに、それを用いてアンバーないし黄色に着色された着色電球に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車等の車両の前後部および側面には、パーキングランプ、サイドマーカランプ、ターンシグナルランプ等として、黄赤色（橙色）ないしアンバーあるいは黄色（以下、黄色と記す）に点灯する灯具が備えられており、狭い灯室内での高低温差に耐え、長期にわたり視認性にすぐれた黄色信号を発して車両の安全走行を確保できるような車両用灯具の開発が進められている。

【0003】

このような着色信号を発光させるには、灯室の透光性カバーを着色させる（内

に入れる白熱電球は無色透明のままである）方法と、透光性カバーのほうは無色透明のままに白熱電球に着色電球を用いる方法とがあり、後者のほうが視認性に優れている。この着色電球は、顔料を配合した着色コーティング剤の被膜を白熱電球表面に形成することにより作成される。

【0004】

黄色の車両用灯具の色度は、J I S D 5 5 0 0 により規格化されており、従来、この規格に合致した黄色を提供するために、着色工法として、クロム系顔料含有のコーティング膜あるいはカドミウム含有着色ガラスが用いられてきたが、廃棄物処理等が大きな問題となっていた。

【0005】

そこで、環境を配慮した代替顔料として、赤色べんがら顔料（赤色系酸化鉄顔料）の使用が検討されている。この赤色べんがら顔料は、その粒子の大きさで色相が変化するため、上記 J I S D 5 5 0 0 の黄色の色度を確保するためには、粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満であるような顔料を含む微分散型のコーティング剤を用いることが必要とされている（特開平 1 0 - 3 8 8 9 号公報、特開平 9 - 1 2 4 9 7 6 号公報等参照）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、赤色べんがら顔料の粒径が小さくなるにつれて、目標色度、耐熱退色性能の面から顔料添加量の増加が求められ、それに伴うバインダ添加量の増加から、膜厚の増加、耐熱亀裂性の悪化、顔料分散工程の困難化、粒径の不安定的化、被膜の耐熱性あるいは耐冷熱サイクル性の低下、被膜の密着性低下、といった問題を生じる場合があった。また、分散に際し工程効率や経済面からみても、色相さえ確保できるのであれば、少なくとも分散時において粒径が $0.1 \mu\text{m}$ (100 nm) 程度の顔料粒度が許容されることが求められていた。

【0007】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、赤色べんがら顔料を用いることにより環境に対する負荷を減らし、なおかつ、被膜の耐熱亀裂性に優れ、視認性にすぐれた黄色発光を長期にわたり提供できるような着色コーティング剤と、こ

のコーティング剤を用いた着色電球を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、粒子形状が球形の赤色ベンガラ顔料を、黄色系有機顔料と所定割合で用い、分散性を調製することにより、コーティング剤中の前記赤色ベンガラ顔料の粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上であってもJISで規定される黄赤色を発現させうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】

すなわち、本発明に係る着色コーティング剤は、バインダと、顔料と、分散剤とを少なくとも含み、前記バインダが有機ケイ素化合物を一部反応させてなるゾルであり、前記顔料が赤色ベンガラ顔料と黄色系有機顔料とを重量比 $1:10\sim 2:1$ の割合で含む混合顔料であって、前記赤色ベンガラ顔料の粒子形状が球形であるとともに粒径が $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ であり、前記黄色系有機顔料の粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、前記バインダ（固形分）と前記混合顔料とを重量比 $2:1\sim 2:5$ で配合してなるものである。

【0010】

このように、本発明の着色コーティング剤では、粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上の大きさの赤色ベンガラ顔料を用いることができるので、形成された着色被膜の耐熱亀裂性に優れ、長期にわたり安定した黄色信号を発することができる。ここで、本発明において粒径とは、コーティング剤中に分散された顔料の平均粒径をいうものとする。

【0011】

本発明において、赤色ベンガラ顔料の粒径が $0.1\mu\text{m}$ 未満であることの必要性は、以下のように説明される。すなわち、一般に、顔料の粒径が小さくなるにつれ、所定の目標色度を得るために必要な顔料添加量が増加するが、得られる被膜の耐熱亀裂性や耐溶剤性を確保するためには、バインダとの比率において顔料添加量はある一定範囲に抑える必要があるからである。

【0012】

図 1 は、赤色べんがら顔料の粒子径（横軸）と、目標色度を得るために必要な顔料添加量（縦軸）との関係を示したグラフであり、縦軸の顔料添加量は、最低添加量を 1（粒径が $0.13 \mu\text{m}$ の時）としたときの比率で示してある。図 1 から、たとえば顔料粒径が $0.04 \mu\text{m}$ の赤色べんがら顔料を用いた場合、一定の目標色度を達成するために約 1.3 倍の添加量が必要とされる。

【0013】

そこで、顔料添加量を変えずに被膜の膜厚を調整することにより目標色度を達成させるには、図 2 に示すように、粒度（横軸） $0.04 \mu\text{m}$ の顔料では、粒度 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の顔料を用いた場合と比べ、約 2 倍の約 $4.3 \mu\text{m}$ の膜厚（縦軸）が必要とされる。なお、図 2 の膜厚は、目標色度を達成するとともに耐溶剤性を満たすために必要な最低膜厚で示してある。

【0014】

しかし、この粒径 $0.04 \mu\text{m}$ の赤色べんがら顔料を用いた膜厚約 $4 \mu\text{m}$ の被膜では、焼成時において亀裂の発生が回避できない。これは、たとえば粒径 $0.1 \mu\text{m}$ の顔料であれば膜厚約 $5 \mu\text{m}$ まで焼成時の亀裂が発生しないことと対照的であるが、粒径が小さくなるにつれ粒子間距離が短くなり、焼成時に発生する内部応力をバインダーが十分に吸収しきれなくなるためと考えられる。なお、亀裂の発生は成膜を 2 度行うことにより防止しうるが、生産コストの上昇や生産効率の低下の観点から好ましくない。

【0015】

一方、上記のような膜厚増加を伴わずに目標色度を達成するために、コーティング剤中のバインダー添加量を少なくすることもできるが、それにより被膜の耐溶剤性が低下するため、期待される結果は得られない。

【0016】

以上が、本発明において赤色べんがら顔料の粒径は所定値（ $0.1 \mu\text{m}$ ）以上でなければならないことの理由である。

【0017】

また、本発明では、赤色べんがら顔料の粒径は $0.3 \mu\text{m}$ 以下であることが必要である。この値を超えると、目標色度を達成したときの被膜の透明性が著しく

低下するという問題があるからである。具体的には、700～780 nmの波長の光透過率は、粒径が0.3 μ mから0.4 μ mに増加することにより急激な低下を示すが、粒径0.1～0.3 μ mの間では、透過率の低下は緩やかであり、実用可能な透過率範囲内に留まっていることが判明している。

【0018】

本発明においては、白熱電球の発光スペクトルの可視光線範囲（380～780 nm）において、赤色べんがら顔料が380～450 nm付近の光をほぼ吸収し、黄色系有機顔料が380～500 nm付近において赤色べんがら顔料が吸収しきれなかった青色光を吸収するので、700～780 nmで70%近い透過率を保持した黄色着色を行うことができる。

【0019】

次に、本発明に係る着色電球は、透過性気密容器と、前記透過性気密容器内に設けられたリード線と、前記リード線に装架されたフィラメントとを備え、前記透過性気密容器表面に本発明に係る着色コーティング剤による被膜が形成されているものである。本発明のコーティング剤を用いることにより、灯室内の温度差が激しい車両用灯具として用いた場合にも、着色被膜に亀裂の発生がなく、剥離も生じない高品質な着色電球を得ることが可能となる。

【0020】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の着色コーティング剤について詳細に説明する。なお、以下の説明で用いる「コーティング剤」とはすべて、「着色コーティング剤」を示す。

【0021】

本発明のコーティング剤には、少なくとも、バインダと、顔料と、分散剤とが含まれる。

【0022】

本発明におけるバインダは、有機ケイ素化合物を一部反応させてなるゾルである。一部反応させてなるゾルとは、有機ケイ素化合物に各種有機系溶媒、水、必要に応じて触媒としての酸（塩酸、硝酸等）等を加え、部分加水分解および重縮合反応させて得られるゾルをいう。上記有機系溶媒としては、メタノール、エタ

ノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のエーテル類；テトラヒドロフラン等の環状エーテル類；ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素類、等が例示でき、単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

【0023】

有機ケイ素化合物としては、上記の反応性を有しゾル化するものであれば特に限定されることはなく、各種の四官能性ケイ素、三官能性ケイ素、二官能性ケイ素を任意に用いることができる。たとえば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン等の四官能性テトラアルコキシシラン；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*i*-プロピルトリメトキシシラン、*i*-プロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等の三官能性アルキルトリアルコキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン等の二官能性ジアルキルジアルコキシシラン、が挙げられる。これらの有機ケイ素化合物は、単独で、または2種以上を任意に混合して用いることができる。特に好ましくは、四官能性ケイ素と三官能性ケイ素とを、モル比で19：1～2：3の割合で混合して用いることができる。

【0024】

本発明では、上記有機ケイ素化合物を一部反応させてなるゾルを用いるようにしているため、形成される被膜中の有機基の存在が相対的に少なく、したがって有機基の熱分解に基づく内部応力の増大を回避することができることから、得られる被膜の密着性に優れている。

【0025】

本発明における顔料は、赤色べんがら顔料と黄色系有機顔料とを重量比1：1

0～2：1の割合で含む混合顔料である。混合割合がこの範囲を外れた場合、赤色べんがら顔料の割合が多すぎると、J I S D 5 5 0 0 に規定された所定の色度は得られるものの光透過率が低下することからバルブ性能が得られず、反対に黄色系有機顔料の割合が多すぎると、得られる被膜の耐熱退色性能が著しく低下するからである。

【0026】

赤色べんがら顔料は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （ヘマタイト）を主成分とする赤色系酸化鉄顔料であり、その粒子形状は球形である。球形であることにより全方向に光を反射させて、発光時の光の損失を最も少なくすることができるからである。また、その粒径は、上述のように0.1～0.3 μm である。なお、赤色べんがら顔料の一次粒径については、特に限定されることはなく、本発明においては、コーティング剤中での分散時の粒径が上記所定値となりうるものであれば、任意に用いることができる。

【0027】

黄色系有機顔料とは、黄色ないし橙色の有機顔料であり、アゾ系、縮合多環系のもの等を好ましく用いることができる。また、ニトロソ化合物や金属錯体メチンなどを用いてもよい。アゾ系顔料としては、モノアゾタイプ、ジスアゾタイプ、縮合タイプ、金属錯体タイプ等のいずれでもよい。また、縮合多環系顔料としては、ペリノン、イソインドリノン、キノフタロンなどが挙げられる。さらに具体的には、ファストエローG、ジスアゾエローAAA、ジスアゾエローHR、縮合アゾエローGR、ニッケルアゾエロー、ペリノンオレンジ、イソインドリノンエロー2GLT・3RLT、キノフタロンエロー、イソインドリンエロー、ニッケルニトロソエロー、銅アゾメチンエローなどが例示できる。これらの黄色系有機顔料は、単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

【0028】

これらの黄色系の有機顔料の粒径は、0.3 μm 以下である。粒径がこれを超えると、膜の透明性が低下するという問題があるからである。さらに、好ましくは、0.05～0.1 μm の粒径が選ばれる。なお、黄色系有機顔料については、上記赤色べんがら顔料と比べて着色力が大きいいため、粒径の小さなものを用い

てもその添加量は大きくは変わらない（赤色ペンがら顔料で必要とされるほどの増量は不要である）という観点から、粒径の小さなものであっても同様に好ましく用いることができる。

【 0 0 2 9 】

上記バインダ（固形分）と、上記混合顔料とは、重量比 2 : 1 ~ 2 : 5 で配合される。この配合範囲を超えて、バインダに対する混合顔料配合量が多すぎる場合は、形成される被膜の密着性・耐溶剤性・膜強度がいずれも低下し、また黄色系有機顔料の蒸発が多くあって耐熱退色性能も低下し、反対に少なすぎる場合は、コーティング方法によっては着色が低下するという問題がある。

【 0 0 3 0 】

本発明のコーティング剤には、顔料をぬらしてその集合粒子を適度に微分散させ、上記所定の顔料粒径を確保するために、分散剤が配合される。分散剤としては、特に限定されることはなく、油類、樹脂類、溶剤類、可塑剤等を任意に用いることができる。具体的には、たとえば、ポリビニルアルコール樹脂、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、アクリル系樹脂、シランカップリング剤等を好ましく用いることができ、これらは単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ合わせて配合することができる。

【 0 0 3 1 】

本発明のコーティング剤は、その他の成分として、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、増粘剤、消泡剤などを、必要に応じて含有することができる。これらの添加剤は、特に限定されることはなく、一般に用いられているものを好ましく使用できる。

【 0 0 3 2 】

以上のような各成分を、分散機を用いて均一に混合・分散させ、顔料粒子の粒径を調整することにより、本発明のコーティング剤を製造することができる。分散機としては、一般に使用されるもの、たとえば、ローラーミル、ボールミル、ペブルミル、アトライター、サンドミルや、ミキサー、ニーダーなどを用いることができる。用いる機械および機械操作条件（時間、温度、剪断力等）は、所定の顔料分散状態が達成されるように、適宜調製される。

【 0 0 3 3 】

以上のようにして、本発明にかかるコーティング剤が製造される。

【 0 0 3 4 】

次に、本発明の着色電球、すなわち、透過性気密容器と、前記透過性気密容器内に設けられたリード線と、前記リード線に装架されたフィラメントとを備え、前記透過性気密容器表面に本発明のコーティング剤による被膜が形成された着色電球について、図面を参照しつつ説明する。

【 0 0 3 5 】

図3にみるように、着色電球1は、気密に封止された透過性気密容器（バルブ）2と、このバルブ2内外に延出したリード線3と、内部リード線間に装荷されたフィラメント4とから構成される白熱電球のバルブ表面に、本発明のコーティング剤による被膜5が形成されたものである。

【 0 0 3 6 】

本発明のコーティング剤は、公知の方法により、バルブ表面に塗布される。たとえば、浸漬塗装、エアスプレー塗装、スピン塗装、フロー塗装、ディップ塗装等、特に限定されることはない。なお、バルブ表面とは、バルブ内外両表面のうちの、少なくとも一方であればよい。

【 0 0 3 7 】

塗装後、被膜を焼成することにより、着色電球が製造される。焼成条件は、特に限定されることはないが、たとえば、常温乾燥後、予備焼成、本焼成の順に行うことが好ましく、焼成のそれぞれの条件は、好ましくは、約80～140℃／約2～15分、約150～350℃／約2～60分が選ばれる。

【 0 0 3 8 】

得られる乾燥被膜の膜厚は、約1～5 μ mであることが好ましい。膜厚が約1 μ mより厚いと十分な発色を得られるが、約5 μ mを超えると、塗膜に亀裂や白濁が生じる恐れがあるためである。

【 0 0 3 9 】

以上のようにして得られる本発明の着色電球は、車両用灯具として好ましく用いられる。たとえば、図4にみるように、被膜5が形成された着色電球1を、タ

ーシングナルランプ6の灯室7内に設置することにより、前面レンズ8を着色することなく、視認性のよい黄色信号を発光させることができる。また、本発明により得られる着色被膜は、耐熱性にも優れており、狭い灯室7内における急激な温度変化にも耐えることができる。

【0040】

【実施例】

以下に、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の技術思想を逸脱しない限り、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下、「重量%」は単に「%」と記載する。

【0041】

(1) コーティング剤の調製

以下の赤色べんがら顔料分散液（べんがら分散液）AおよびB、黄色系有機顔料分散液（エロー分散液）A～Fを、SGミル（サンドグライNDERミル）により、ジルコニアビーズまたはジルコンビーズを用いて以下に示す条件で分散させて調整し、表1の粒径を有する顔料分散液を得た。

【0042】

(べんがら分散液A)

1. 組成

べんがら（堺化学FROシリーズ、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）	15%
ポリビニルブチレート（セキスイ化学、エスレックBL-S）	3%
イソプロピルアルコール	82%

2. 分散条件と顔料粒径

分散時間 (h r)	ビーズメデア直径 (mm)	顔料粒径 (μm)
7 2	0. 3	0. 0 4
4 8	0. 3	0. 0 7
4 8	0. 5	0. 1
4 8	0. 6	0. 3
4 8	0. 8	0. 4

なお、上記においてビーズメデア直径 (mm) が0. 3と0. 5のものはジル

コニアビーズ、0.6と0.8のものはジルコンビーズである。

【0043】

(ベンガラ分散液B)

1. 組成

ベンガラ（堺化学FROシリーズ、 α -Fe ₂ O ₃ ）	15%
アクリル系分散剤（ジョンソンポリマー社、ジョンクリル60）	3%
イソプロピルアルコール	82%

2. 分散条件と顔料粒径

上記ベンガラ分散液Aと同じ。

【0044】

(エロー分散液A)

1. 組成

バイオプラストエロー 4GN（バイエル社）	10%
ポリビニルブチレート（セキスイ化学、エスレックBL-S）	12%
イソプロピルアルコール	78%

2. 分散条件と顔料粒径

分散時間（hr）	ビーズメデア直径（mm）	顔料粒径（ μ m）
72	0.3	0.04
48	0.6	0.2

なお、上記においてビーズメデア直径（mm）が0.3のものはジルコニアビーズ、0.6のものはジルコンビーズである。

【0045】

(エロー分散液B)

1. 組成

トナーエロー HG（クライアント社）	10%
ポリビニルブチレート（セキスイ化学、エスレックBL-S）	10%
イソプロピルアルコール	80%

2. 分散条件と顔料粒径

上記エロー分散液Aと同様にして、粒径0.04 μ mに分散させた。

【 0 0 4 6 】

(エロー分散液C)

1. 組成

イルガジンエロー	2 G L T (チバスペシャルティケミカル社)	1 5 %
ポリビニルブチレート	(セキスイ化学、エスレック B L - S)	1 5 %
イソプロピルアルコール		7 0 %

2. 分散条件と顔料粒径

分散時間 (h r)	ビーズメデア直径 (mm)	顔料粒径 (μ m)
7 2	0. 3	0. 0 4
4 8	0. 3	0. 0 6
4 8	0. 5	0. 0 9
4 8	0. 6	0. 2
4 8	0. 8	0. 4

なお、上記においてビーズメデア直径 (mm) が 0. 3 のものはジルコニアビーズ、0. 5、0. 6、0. 8 のものはジルコンビーズである。

【 0 0 4 7 】

(エロー分散液D)

1. 組成

クロモフタルエロー	3 G (チバスペシャルティケミカル社)	1 5 %
ポリビニルブチレート	(セキスイ化学、エスレック B L - S)	1 5 %
イソプロピルアルコール		7 0 %

2. 分散条件と顔料粒径

上記エロー分散液Cと同じ。

【 0 0 4 8 】

(エロー分散液E)

1. 組成

モノライトエロー	4 R E - H D (ゼネカ社)	1 5 %
ポリビニルブチレート	(セキスイ化学、エスレック B L - S)	1 5 %
イソプロピルアルコール		7 0 %

2. 分散条件と顔料粒径

上記エロー分散液Cと同じ（ただし、粒径0.4 μ mは調製せず）。

【0049】

（エロー分散液F）

1. 組成

パリオトールエロー L0960HD（BASF社）	15%
ポリビニルブチレート（セキスイ化学、エスレックBL-S）	15%
イソプロピルアルコール	70%

2. 分散条件と顔料粒径

上記エロー分散液Cと同じ（ただし、粒径0.4 μ mは調製せず）。

【0050】

次に、下記バインダ組成物AおよびBを調製した。

【0051】

（バインダ組成物A）

テトラエトキシシラン（信越化学、LS-2430）	17%
メチルトリメトキシシラン（信越化学、LS-530）	13%
イソプロピルアルコール	60%
水	9.9%
硝酸	0.1%

（バインダ組成物B）

テトラエトキシシラン（信越化学、LS-2430）	23%
メチルトリメトキシシラン（信越化学、LS-530）	7%
イソプロピルアルコール	60%
水	9.9%
硝酸	0.1%

バインダ組成物の調製は、以下に従って行った。まず、1) テトラエトキシシランとメチルトリメトキシシランとを混合して、均一になるまで攪拌する。次に、2) 上記1) に1/2量のイソプロピルアルコールを添加して、均一になるまで攪拌する。他方、3) 1/2量のイソプロピルアルコールに水、硝酸を添加し

て、均一になるまで攪拌する。4) 上記2) を攪拌しながら、上記3) を、アトマイザーを使用して噴霧しながら添加し、均一になるまで、また白濁時は透明になるまで、なるべく密閉状態で攪拌する。5) 反応を進めるために、得られた4) を1日放置した後、使用に供する。

【0052】

以上のようにして得られたベンガラ分散液、エロー分散液およびバインダ組成物をそれぞれ、表1に示す割合で混合して、実施例1～21および比較例1～16のコーティング液を調製した。

【0053】

【表 1】

【表 1】コーティング液の組成

	ベンガラ分散液 組成 粒径/ μm		エロ一分散液 組成 粒径/ μm		ベンガラ : IP- 重量比	バインダ 組 成	バインダ : 顔料 重量比
実施例 1	A	0. 1	A	0. 04	3 : 4	A	5 : 6
2	A	0. 3	A	0. 04	3 : 4	A	5 : 6
3	B	0. 1	B	0. 04	3 : 4	A	5 : 6
4	B	0. 3	B	0. 04	3 : 4	A	5 : 6
5	A	0. 3	A	0. 2	3 : 4	A	5 : 6
6	B	0. 1	C	0. 04	1 : 6	B	2 : 3
7	B	0. 1	C	0. 06	1 : 6	B	2 : 3
8	B	0. 1	C	0. 09	1 : 6	B	2 : 3
9	B	0. 1	C	0. 2	1 : 6	B	2 : 3
10	A	0. 1	D	0. 04	1 : 6	B	2 : 3
11	A	0. 1	D	0. 06	1 : 6	B	2 : 3
12	A	0. 1	D	0. 09	1 : 6	B	2 : 3
13	A	0. 1	D	0. 2	1 : 6	B	2 : 3
14	B	0. 1	E	0. 04	1 : 6	B	2 : 3
15	B	0. 1	E	0. 06	1 : 6	B	2 : 3
16	B	0. 1	E	0. 09	1 : 6	B	2 : 3
17	B	0. 1	E	0. 2	1 : 6	B	2 : 3
18	B	0. 1	F	0. 04	1 : 6	B	2 : 3
19	B	0. 1	F	0. 06	1 : 6	B	2 : 3
20	B	0. 1	F	0. 09	1 : 6	B	2 : 3
21	B	0. 1	F	0. 2	1 : 6	B	2 : 3
比較例 1	A	0. 04	A	0. 04	1 : 1	A	5 : 7
(注) 2	A	0. 04	A	0. 04	1 : 1	A	5 : 7
3	A	0. 07	A	0. 04	4 : 5	A	5 : 7
(注) 4	A	0. 07	A	0. 04	4 : 5	A	5 : 7
5	B	0. 04	B	0. 04	1 : 1	A	5 : 7
(注) 6	B	0. 04	B	0. 04	1 : 1	A	5 : 7
7	B	0. 07	B	0. 04	4 : 5	A	5 : 7
(注) 8	B	0. 07	B	0. 04	4 : 5	A	5 : 7
9	A	0. 4	A	0. 04	3 : 4	A	5 : 6
10	B	0. 4	A	0. 04	3 : 4	A	5 : 6
11	B	0. 1	C	0. 4	3 : 4	B	2 : 3
12	A	0. 1	D	0. 4	3 : 4	B	2 : 3
13	A	0. 1	A	0. 04	5 : 2	A	5 : 8
14	A	0. 1	A	0. 04	1 : 12	A	1 : 1
15	A	0. 1	A	0. 04	3 : 4	A	5 : 2
16	A	0. 1	A	0. 04	3 : 4	A	1 : 6

(注) 比較例 2、4、6、8 では、被膜形成を 2 回行った。

(2) 被膜の形成

窒素ガスを用いたスプレー塗装により、ターンシグナルランプ用無着色バルブ表面に上記各コーティング剤を塗布し、120℃/5分の予備焼成と300℃/

20分の本焼成を行って被膜を形成した。なお、比較例2、4、6、8では2回塗りにより2層の被膜（中心膜厚3～5 μ m）を形成するようにしたが、それ以外の比較例および実施例ではすべて、1回塗りで1層被膜（中心膜厚2～3 μ m）を形成するようにした。

【0054】

（3）被膜性能

上記のようにして得られた着色被膜の耐溶剤性、透過率、初期塗膜密着性、色度、耐熱亀裂性、耐熱退色性を、それぞれ次のようにして評価した。

【0055】

（耐溶剤性）

n-ヘプタン70%とトルエン30%の混合液をティッシュペーパーに付けて被膜をこすり、結果を以下の基準により評価した。

【0056】

○：ティッシュペーパーへの色付着やテストピースの外観変化が発生せず

×：ティッシュペーパーへの色付着、および／または、テストピースの外観変化（白化など）が発生

（透過率）

分光光度計により700nmでの透過率を測定し、結果を以下の基準に基づき評価した。

【0057】

○：透過率が70%以上

×：透過率が70%未満

（初期塗膜密着性）

カッターナイフで被膜面をクロスカットした後、被膜面にセロハンテープを張り付け、これを急速に引き剥がしたときの被膜面の外観を、下記の基準に従って目視により判定した。

【0058】

○：まったく剥がれなし

×：一つでも剥がれあり

(色 度)

J I S D 5 5 0 0 の色度試験（黄橙色）に従って、三刺激値 X Y Z を求める分光測色法により、以下のように色度を評価した。

【 0 0 5 9 】

○ : J I S D 5 5 0 0 の黄橙色に適合

× : J I S D 5 5 0 0 の黄橙色に不適合

(耐熱亀裂性)

図 4 に示したような車両用灯具内で 8 0 0 時間までのバルブ連続点灯試験を行ったのち、2 0 0 時間ごとに目視により、塗膜の亀裂・剥離の有無を確認し、サンプル 1 0 個中、亀裂・剥離が発生した数を調べた。

【 0 0 6 0 】

(耐熱退色性)

上記同様に 8 0 0 時間までのバルブ連続点灯試験を行ったのち、2 0 0 時間ごとに上記 J I S D 5 5 0 0 の色度試験を行って、不適合となったサンプル数を調べた。

【 0 0 6 1 】

これらの試験のうち、着色被膜の耐溶剤性、透過率、初期塗膜密着性、色度を 1 次評価（初期性能試験）、耐熱亀裂性、耐熱退色性を 2 次評価（耐久性試験）と位置づけ、1 次評価において合格した被膜のみ、2 次評価の対象とした。

【 0 0 6 2 】

以上の結果を、表 2 および表 3 に示す。

【 0 0 6 3 】

【表2】

【表2】被膜の性能

	1次評価（初期性能試験）				2次評価（耐久性試験）			
	耐溶剤性	透過率	初期塗膜 密着性	色 度	時間ごとの耐熱亀裂性		時間ごとの耐熱退色性	
					200	400	600	800
実施例1	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
2	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
3	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
4	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
5	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
6	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
7	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
8	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
9	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
10	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
11	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
12	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
13	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
14	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
15	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
16	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
17	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
18	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
19	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
20	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10
21	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10

【表3】

【表3】被膜の性能

	1次評価 (初期性能試験)				2次評価 (耐久性試験)							
	耐溶剤性	透過率	初期塗膜密着性	色度	時間ごとの耐熱電裂性				時間ごとの耐熱退色性			
					200	400	600	800	200	400	600	800
比較例1	○	○	○	○	10/10	-	-	-	0/10	2/10	3/10	5/10
(注) 2	○	○	○	○	3/10	5/10	7/10	9/10	0/10	0/10	2/10	3/10
3	○	○	○	○	1/10	1/10	2/10	3/10	0/10	0/10	0/10	2/10
(注) 4	○	○	○	○	0/10	2/10	2/10	2/10	0/10	0/10	0/10	0/10
5	○	○	○	○	9/10	10/10	-	-	0/10	1/10	2/10	4/10
(注) 6	○	○	○	○	5/10	5/10	6/10	8/10	0/10	2/10	3/10	4/10
7	○	○	○	○	1/10	1/10	3/10	3/10	0/10	0/10	0/10	2/10
(注) 8	○	○	○	○	0/10	0/10	1/10	3/10	0/10	0/10	1/10	1/10
9	○	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-
10	○	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-
11	○	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-
12	○	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-
13	○	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-
14	○	○	○	○	0/10	0/10	0/10	0/10	4/10	9/10	10/10	-
15	○	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-
16	×	○	×	○	-	-	-	-	-	-	-	-

(注) 比較例2、4、6、8では、被膜形成を2回行った。

表2にみるように、本発明のコーティング剤を用いた実施例1～21では、上記すべての性能に優れた着色被膜が得られ、バルブ連続点灯試験後にも、十分な

耐久性が示された。

【0064】

これに対し、表3にみるように、赤色ベンガラ顔料の粒径が $0.1\mu\text{m}$ 未満である比較例1～8では、被膜の耐熱亀裂性および耐熱退色性が低下することが判明し、さらに比較例2、4、6、8により、2回塗りによる2層被膜を形成してもなお改善されないことが明らかとなった。また、赤色ベンガラ顔料の粒径が $0.4\mu\text{m}$ である比較例9および10、ならびに黄色系有機顔料の粒径が $0.4\mu\text{m}$ である比較例11および12のコーティング剤では、被膜の透過率が低下するため十分な発光が得られず、実用に適さないことが判明した。なお、これらについては、1次評価で不合格であったために2次評価は行わなかった（比較例13、15、16についても同様）。

【0065】

さらに、赤色ベンガラ顔料に対する黄色系有機顔料の配合量が少なすぎる比較例13では、色度が色度図の下側にしか入らず、適用可能な色度範囲が狭いことが観察された。赤色ベンガラ顔料に対する黄色系有機顔料の配合量が多すぎる比較例14では、熱や光に対する耐久性（耐熱退色性）の面で問題が見られた。バインダに対する顔料の配合量が少なすぎる比較例15では、塗膜の色度が十分に得られないという問題があった。また、バインダに対する顔料の配合量が多すぎる比較例16では、顔料固定の不足により、耐溶剤性の悪化や熱による色抜けが観察された。

【0066】

【発明の効果】

本発明のコーティング剤は、顔料と、分散剤とを少なくとも含み、前記バインダが有機ケイ素化合物を一部反応させてなるゾルであり、前記顔料が赤色ベンガラ顔料と黄色系有機顔料とを重量比1：10～2：1の割合で含む混合顔料であって、前記赤色ベンガラ顔料の粒子形状が球形であるとともに粒径が $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ であり、前記黄色系有機顔料の粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、前記バインダ（固形分）と前記混合顔料とを重量比2：1～2：5で配合するように構成されているので、環境に対する負荷を与えず、かつ、被膜密着性に優れ、

長期にわたり黄色発光を与えうる着色被膜を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、赤色ペンがら顔料の粒子径と、目標色度を得るために必要な添加量との関係を示したグラフである。

【図 2】

図 2 は、赤色ペンがら顔料の粒子径と、目標色度と耐溶剤性とを満たすために必要な最低膜厚との関係を示したグラフである。

【図 3】

図 3 は、本発明の着色電球の一例を示した概略図である。

【図 4】

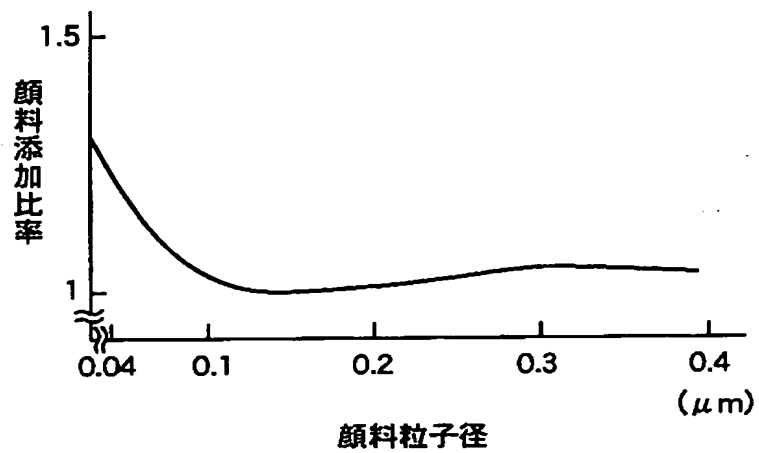
図 4 は、本発明の着色電球の一使用例としてのターンシグナルランプを示した概略図である。

【符号の説明】

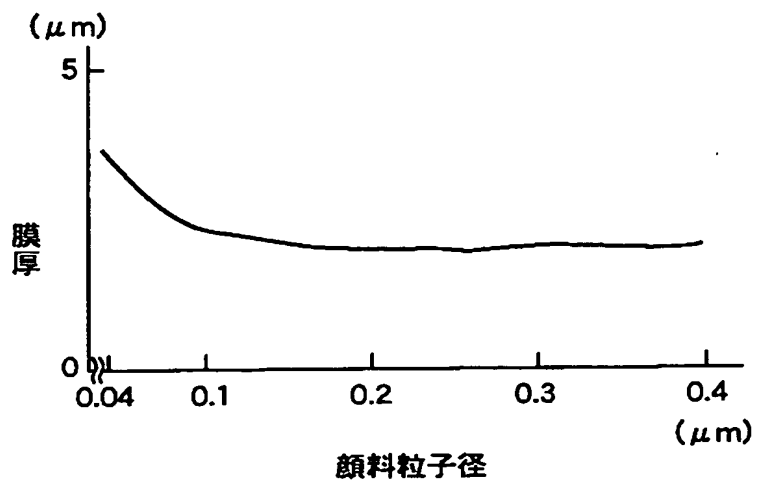
- 1 着色電球
- 5 着色コーティング剤被膜

【書類名】 図面

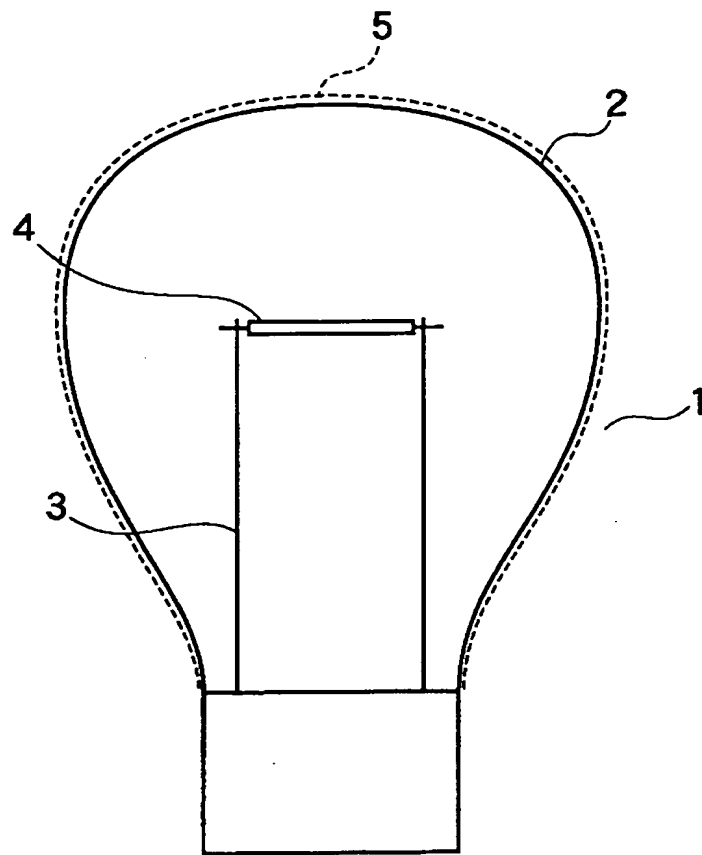
【図 1】



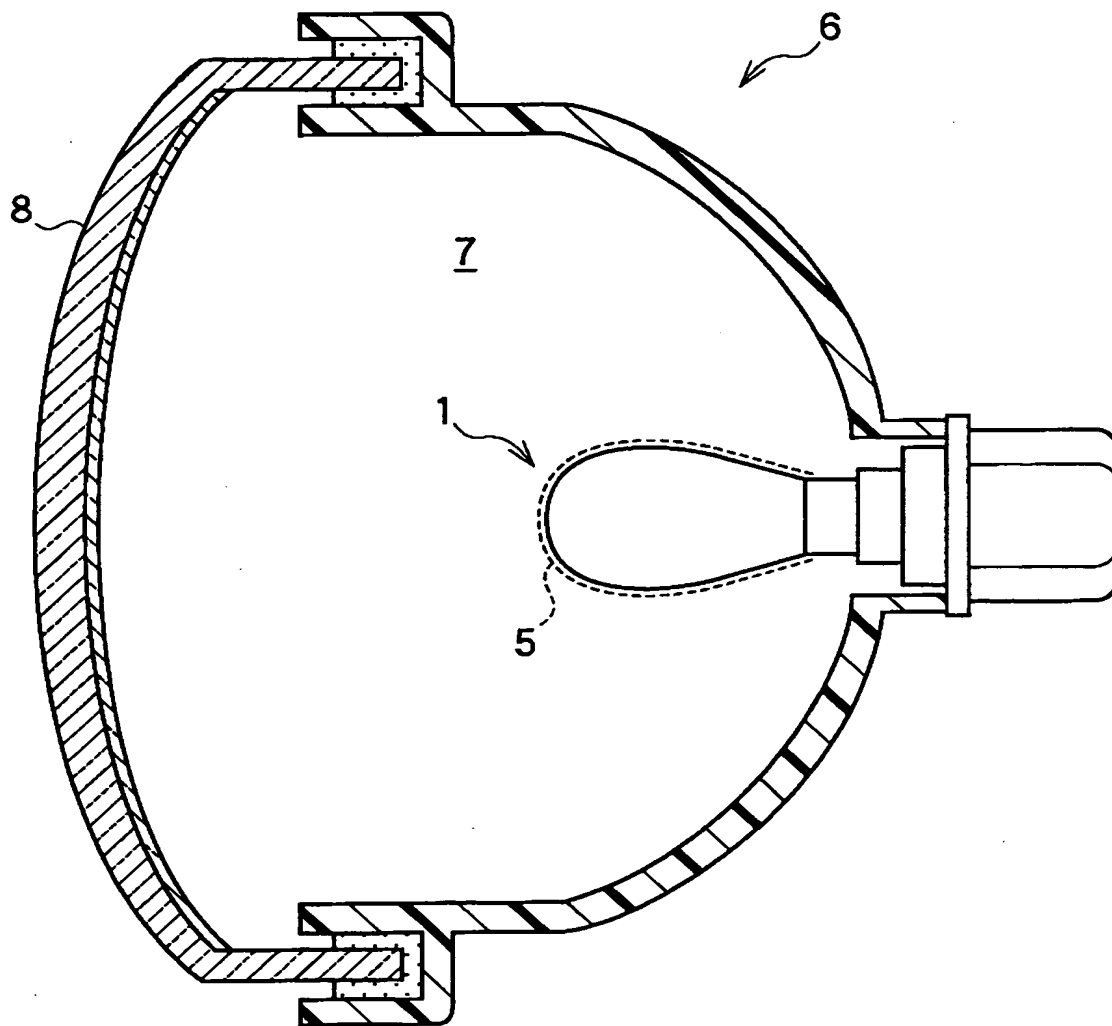
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 被膜の密着性が良好で、視認性にすぐれた黄色発光を長期にわたり提供できるような着色コーティング剤を提供すること。

【解決手段】 バインダと、顔料と、分散剤とを少なくとも含む着色コーティング剤において、前記バインダが有機ケイ素化合物を一部反応させてなるゾルであり、前記顔料が赤色ベンガラ顔料と黄色系有機顔料とを重量比 1 : 1 0 ~ 2 : 1 の割合で含む混合顔料であって、前記赤色ベンガラ顔料の粒子形状が球形であるとともに粒径が 0 . 1 ~ 0 . 3 μ m であり、前記黄色系有機顔料の粒径が 0 . 3 μ m 以下であり、かつ、前記バインダ（固形分）と前記混合顔料とを重量比 2 : 1 ~ 2 : 5 で配合するように構成する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000136]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区東五反田5丁目10番18号
氏 名 市光工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 1 0 7 5 4 6 7]

1. 変更年月日	1 9 9 1 年 3 月 2 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	兵庫県川西市小花2丁目23-2
氏 名	富士色素株式会社